

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158210
 (43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl. C08F 4/654
 C08F 10/00

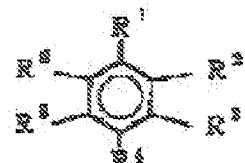
(21)Application number : 09-327880 (71)Applicant : MITSUI CHEM INC
 (22)Date of filing : 28.11.1997 (72)Inventor : KOJO SHINICHI
 NAKANO MASAO

(54) SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION CONTAINING THE SAME AND POLYMERIZATION OF OLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid titanium catalyst component with a high activity with which an olefin polymer having a high stereoregularity is prepared in an extremely high yield based on the catalyst unit by contacting a solid component, obtained by contacting a liquid magnesium compound and a liquid titanium compound, with an aromatic hydrocarbon, the liquid titanium compound and an electron donor.

SOLUTION: A solid titanium catalyst component is suitably obtained by heat-treating (suitably 40–200° C) a solid component obtained by contacting (A) a liquid magnesium compound and (B) a liquid titanium compound in (C) an aromatic hydrocarbon and then contacting the same with the component C, the component B and (D) an electron donor. Component C is preferably represented by the formula (wherein R1 to R6 are each H or a hydrocarbon group). A catalyst for olefin polymerization comprises the solid titanium catalyst component, an organic metal compound catalyst component and, as necessary, an electron donor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 01.11.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158210

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(61)Int.Cl.⁶

C08F 4/654
10/00

識別記号

P I

C08F 4/654
10/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平9-327880

(71)出願人 600065887

(22)出願日 平成9年(1997)11月28日

三井化学株式会社
東京都千代田区麹町二丁目2番5号

(72)発明者 古城 真一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(72)発明者 中野 政男

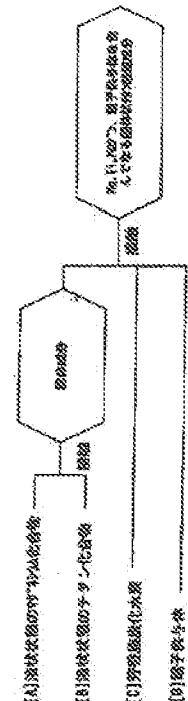
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】 更なる立体規則性の高いオレフィン重合体を、触媒単位に対して極めて高い収率で製造することができるような高活性のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

【手段】 【A】液状状態のマグネシウム化合物と、
【B】液状状態のチタン化合物とを接觸させ、得られた
固体成分に、【C】芳香族炭化水素と、【B】液状のチ
タン化合物と、【D】電子供与体を接觸させることによ
り得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロ
ゲン、電子供与体を含んでなるオレフィン重合触媒成
分。この触媒成分を用いた重合触媒及びそれを用いてオ
レフィンの重合を実施する。

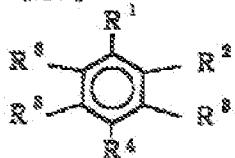


【特許請求の範囲】

【請求項1】〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなることを特徴とする固体状チタン触媒成分。

【請求項2】〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分を〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理した後、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物

【化1】

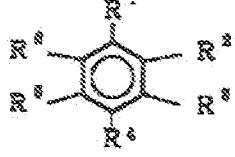
(R¹～R⁴は、水素原子または炭化水素基である。)

で示されることを特徴とする請求項1ないし3に記載の固体状チタン触媒成分。

【請求項5】〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなる固体状チタン触媒成分と、〔II〕有機金属触媒成分と、からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物

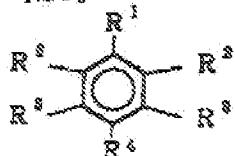
【化2】

(R¹～R⁴は、水素原子または炭化水素基である。)

で示されることを特徴とする請求項5ないし6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項8】〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなる固体状チタン触媒成分と、〔II〕有機金属化合物触媒成分と、からなるオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【化3】

(R¹～R⁴は、水素原子または炭化水素基である。)

と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分。

【請求項3】請求項2における〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理温度が40℃ないし200℃で処理することにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなることを特徴とする請求項2に記載の固体状チタン触媒成分。

【請求項4】前記の芳香族炭化水素〔C〕が、構造式

10

【化1】

物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分を〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理した後、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなることを特徴とする請求項5に記載の固体状チタン触媒成分有機金属化合物触媒成分と、からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項7】前記の芳香族炭化水素〔C〕が、構造式

【化2】

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

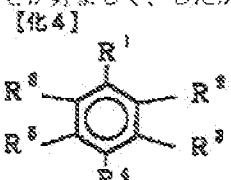
20

20

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィンを極めて高い活性で重合でき、しかも立体規則性の高いオレフィン重合体を製造することができるような固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法に関する。尚、本明細書中で使用される「重合」及び「重合体」なる用語は、それぞれ、「単独重合」並びに「共重合」、及び「単独重合体」並びに「共重合体」を含む意味で用いられる。

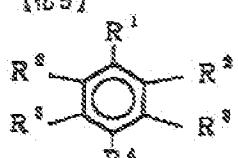
【従来の技術】結晶性ポリプロピレンなどのポリオレフィンは、周期律表第IV～VI族の遷移金属の化合物と、周期律表第I～III族の金属の有機金属化合物とからなるいわゆるチーグラー・ナック触媒を用いて製造されるることはよく知られている。そして従来よりこのような触媒を用いて、高立体規則性の結晶性ポリオレフィンを高い重合活性で得る方法が熱心に研究されている。チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とを必要とする触媒によってオレフィンを重合すると、高い重合活性で高立体規則性のポリオレフィンが得られることが開示されている。このようなポリオレフィンの製造においては、より高活性のオレフィン重合用触媒を用いれば、生産性をより向上させることができ、製造コストをより低減させることができる。また、資源の再利用などの「環境保護」の面からも、ポリオレフィン中に含有される触媒量は少ないことが好ましく、したがって触媒の



【化4】 $(R^1 \sim R^6)$ は、水素原子または炭化水素基である。

で示されることが好ましい。本発明に係るオレフィン重合用触媒は〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなる固体状チタン触媒成分と、〔II〕有機金属触媒成分と、必要に応じて〔III〕電子供与体とからなることを特徴としている。

又前記オレフィン重合用触媒に用いられる固体状チタン



【化5】 $(R^1 \sim R^6)$ は、水素原子または炭化水素基である。

で示されるものが好ましい。本発明に係るオレフィン重合方法は〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状

活性を高めて触媒単位当たり高い収率でポリオレフィンを製造することができます重要な特徴としている。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、立体規則性の高いオレフィン重合体を、触媒単位に対して極めて高い収率で製造することができるような高活性のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】本発明に係る固体状チタン触媒成分は〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなることを特徴としている。このような固体状チタン触媒成分は〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分を〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理した後、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られることが好ましい。また〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理温度が40°Cないし200°Cで処理することが好ましい。前記の芳香族炭化水素〔C〕が、構造式【化4】

触媒成分が〔I〕〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分を〔C〕芳香族炭化水素中で加熱処理した後、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、オレフィン重合に好適な固体状チタン触媒成分を用いたことを特徴とするオレフィン重合用触媒。前記の芳香族炭化水素〔C〕が、構造式

【化5】

のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んでなる固体状チタン触媒成分と、〔II〕有機金属化合物触媒成分と、必要に応じて

【II】電子供与体とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合させることを特徴とする。

【発明の具体的説明】以下本発明に係る固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。第1図に、本発明に係る固体状チタン触媒成分【I】を用いるオレフィン重合体の製造工程の説明図を示す。まず固体状チタン触媒成分について説明する。

【I】固体状チタン触媒成分

本願発明に係る固体状チタン触媒成分は【A】液状状態のマグネシウム化合物と、【B】液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、【C】芳香族炭化水素と、【B】液状のチタン化合物と、【D】電子供与体を接触させることにより得られる、少なくとも、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を含んで形成されている。まずこのような固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる各成分を説明する。

【A】液状状態のマグネシウム化合物

本発明では、液状状態のマグネシウム化合物は、マグネシウム化合物自体が液状状態であるものであってもよく、あるいは固体状のマグネシウム化合物であっても、該化合物が溶媒によってマグネシウム化合物溶液に形成されたものであればよい。またマグネシウム化合物溶液は異なるマグネシウム化合物の混合物であっても良く、混合物で用いる場合には有機マグネシウム化合物と無機マグネシウム化合物の組み合わせが好ましい。このようなマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物【A-1】および還元能を有しないマグネシウム化合物【A-2】を挙げることができる。

【A-1】還元能を有するマグネシウム化合物としては、たとえば下式で表わされる有機マグネシウム化合物を挙げることができる。

X_n Mg R_{2-n}

式中、nは0≤n≤2であり、Rは水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なっていてもよい。Xはハロゲンである。このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、その他ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

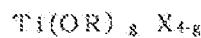
【A-2】還元能を有しないマグネシウム化合物としては、具体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、溴化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリオキシマグネシウムハライド、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリオキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げができる。その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムを用いることもできる。これら還元能を有しないマグネシウム化合物【A-2】は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物【A-1】から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ボリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素～酸素結合を有する化合物と接触させればよい。なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、後述する有機金属化合物、たとえばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複合物を形成していくもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。このうち、上記の化合物を2種以上組み合わせることが好ましい。上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(1)を用いて液体状態にすることができる。この電子供与体(1)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類、金属性酸エステル類などが挙げられ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類、トリクロロメタノ-

ル、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類、2-ブロボキシエタノール、2-ブロトキシエタノール、2-エトキシプロパンノール、3-エトキシプロパンノール、1-メトキシブタノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレンノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、ジメチルビリジンなどのビリジン類、テトラエトキシチタン、テトラ-n-ブロボキンチタン、テトラ-i-ブロボキンチタン、テトラブロトキシチタン、テトラヘキシキシチタン、テトラブロトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属酸エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。固体状マグネシウム化合物の電子供与体(i)による可溶化反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体(i)とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は0～200℃、好ましくは20～180℃、より好ましくは50～150℃である。また上記可溶化反応では、炭化水素溶媒等を共存させてよい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロヘンタン、メチルシクロヘンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ジクロロエタン、ジクロロブロパン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、後述するような〔C〕芳香族炭化水素などが用いられる。固体状チタン触媒成分〔1〕の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られ

る固体状チタン触媒成分〔1〕中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むことが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリコキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

〔B〕液状状態のチタン化合物

本発明では、チタン化合物としては特に4価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物を挙げることができる。



式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、0 ≤ g ≤ 4である。このような化合物としては、具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iso-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またチタン化合物は、後述するように〔C〕芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

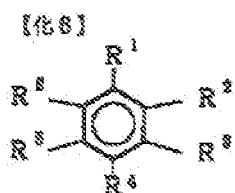
〔C〕芳香族炭化水素

本発明では、固体状チタン触媒成分を調製する際には、芳香族炭化水素が用いられる。本発明で用いられる芳香族炭化水素としては、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、ナフタレン、フルオレン、アントラゼン、フェナントレン、インデン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、シクロロトルエンなどが挙げられる。これらのうち、特に下記構造式で示されるものが好ましい。

【化6】

2

23



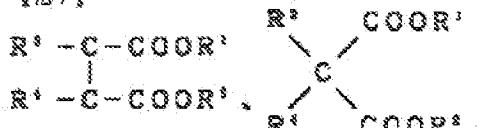
(R')² ~ R' は、木盛器子孫が成婚する事で無効となる。

上記の構造式で示される芳香族炭化水素としては、具体的に、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。

EPD 環子供給体

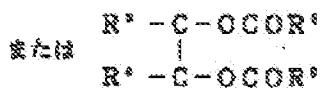
本発明で固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる電子供与体[D]としては、前記の液状状態のマグネシウム化合物[A]を調製する際に示したような電子供与体(i)が挙げられる。さらには、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが挙げられる。具体的に、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酰アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、

1071



酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオニン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステル類が挙げられる。また有機酸エステル類としては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

卷之三

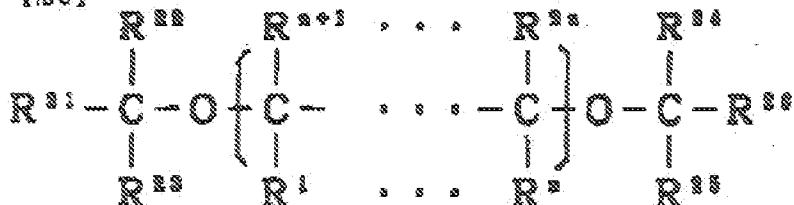


(式中、R¹ は置換または非置換の炭化水素基、R²、R⁵、R⁶ は水素または置換または非置換の炭化水素基、R³、R⁴ は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、R³ とR⁴ とは互いに連結されて環状構造を形成してもよい。炭化水素基R¹ ～R⁶ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C—O—C、COOR、COOH、OH、SO₂H、—C—N—C—、NH₂などの基を有する。)。このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エ斯特ル、芳香族ポリカルボン酸エ斯特ル、異筋環ポリカルボン酸エ斯特ルなどが挙げられる。上記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エ斯特ルの好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 α -メチルグルタル酸ジソブチル、 β -メチルグルタル酸ジソブチル、メチルマロン酸ジソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソブチルマロン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチルマロン酸ジエチル、アレイン酸ジブチル、メチル

マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ママル酸ジ-2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソブロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジブロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソブロピル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ(2-メチルベンチル)、フタル酸ジ(3-メチルベンチル)、フタル酸ジ(4-メチルベンチル)、フタル酸ジ(2,3-ジメチルブチル)、フタル酸ジ(3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(3-エチルベンチル)、フタル酸ジ(3,4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ(2,4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ(2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメット酸トリエチル、トリメット酸トリブチル、3,4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。これらのうち、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体[D]としては、複数の原子を介して有

在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物（以下「ポリエーテル」ということがある）が挙げられる。このポリエーテルとしては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される 2 種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間に原

卷之三



子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、たとえば下記式で示されるポリエーテルが好ましい。

卷之三

ル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロ
ピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-5-ブチル-1,3-
ジメトキシプロパン、2,2-ジメオペンチル-1,3-ジメトキシ
プロパン、2-イソプロピル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシ
プロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジ
メトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブ
タン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、
2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロ
ヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-
1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス (p-メチルフェニル)-
1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-クロロフェニ
ル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-フルオロフ
エニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-
ジメトキシベンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシ
ヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシベンタ
ン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシベンタン、2,4-
ジイソアミル-1,5-ジメトキシベンタン、3-メトキシメ
チルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサ
ン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシ
エタン、1,3-ジイソアミロキシエタン、1,3-ジイソアミ
ロキシプロパン、1,3-ジイソネオベンチロキシエタン、
1,3-ジネオベンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-
1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ベンタメチレン-1,3-ジ
メトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキ
シプロパン、1,2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサ
ン、2,8-ジオキサスピロ [5.5] ウンデカン、3,7-ジオキ
サビシクロ [3,3,1] ノナン、3,7-ジオキサビシクロ [3,
3,0] オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、
6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメ
チルシクロベンタン、1,1-ビス (ジメトキシメチル) シ
クロヘキサン、1,1-ビス (メトキシメチル) ピシクロ
[2,2,1] ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロベンタ
ン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキ
シプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-
ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキ

シシクロヘキサン、2-イソブロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。またポリエーテルとしては、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、1-ブロピル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどを挙げることができる。これらのうちでも、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。本発明では、電子供与体

〔D〕として、有機酸エステル類及びポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類及びポリエーテルがより好ましく、芳香族ジエステル類が特に好ましく用いられる。上記のような電子供与体〔D〕は2種以上併用することもできる。また本発明では、上記に例示されたような電子供与体〔D〕は、最終的に固体状チタン触媒成分中に含まれていればよい。したがって固体状チタン触媒成分を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてよく、固体状チタン触媒成分を調製する過程でこれらの化合物を生成しうる他の化合物を用いてよい。この際も、2種以上の電子供与体が生成するように他の化合物を用いることもできる。

固体状チタン触媒成分の調製

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、上記のような〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させ、得られた固体成分に、〔C〕芳香族炭化水素と、〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させることにより得られる。固体状チタン触媒成分の調整の際に〔A〕液状状態のマグネシウム化合物と、〔B〕液状状態のチタン化合物とを接触させる工程(以下工程1と称することがある)の〔B〕と〔C〕芳香族炭化水素と、

〔B〕液状のチタン化合物と、〔D〕電子供与体を接触させる工程(以下工程2と称することがある)の〔B〕は前述の〔B〕成分であれば同じでも異なっていてよい。又〔B〕成分のそれぞれの工程の添加量(チタン金属換算)の配分は通常工程1がトータル(チタン金属換算)で添加量の9.9ないし11%、好ましくは7.5ないし5%、更に好ましくは5.0ないし10%、通常工程2がトータル添加量の1ないし9.9%、好ましくは2.5ないし9.5%、更に好ましくは5.0ないし9.0%である。固体状チタン触媒成分を調製する際には、これらの化合物に加えて、粗体化合物および反応助剤などとして用いられる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機および無機化合物などを用いてよい。このような粗体化合物としては、Al₂O₃、SiO₂、B₂O₃、MgO、CaO、TiO₂、ZnO、SnO₂、BaO、ThO、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などが挙げられる。これらのうちでも、Al₂O₃、SiO₂、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましく用いられる。このような反応助剤としては、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステルなどの化合物が挙げられる。これらのうちでも、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物が好ましく用いられる。これら化合物から固体状チタン触媒成分〔1〕を調製する方法は、特に限定されるものではないが、たとえば下記のような方法数例が挙げられる。なお以下の方法において、有機金属化合物としては、後述するような有機金属化合物〔II〕が用いられる。

(1) マグネシウム化合物、上記の電子供与体〔1〕および炭化水素溶媒からなる液状状態のマグネシウム化合物〔A〕を、必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物〔B〕と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素〔C〕と、チタン化合物〔B〕と電子供与体〔D〕とを少なくとも1回接触反応させる。得られた接触反応物はそのまま固体触媒成分として用いることができる。又該接触反応物は更に〔C〕、〔B〕成分と接触処理することが好ましく、この処理を複数回実施するのが特に好ましい。

(2) 無機担体又は有機担体と液状有機マグネシウム化合物〔A〕との接触物に必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物〔B〕と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素〔C〕と、チタン化合物〔B〕と電子供与体〔D〕とを少なくとも1回接触反応させる。この際、予め該接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。得られた接触反応物はそのまま触媒成分として用いることができる。又該接触反応物は更に〔C〕、〔B〕成分と再度接触処理することが好ましく、この処

理を複数回実施するのが特に好ましい。

(3) 好ましくは、マグネシウム化合物、上記の電子供与体(I)および炭化水素溶媒からなる液状状態のマグネシウム化合物【A】を、必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物【B】と接触反応させ得られた固体成分を芳香族炭化水素【C】中で加熱処理をした後、加熱処理の終了した固体触媒成分と、芳香族炭化水素【C】と、チタン化合物【B】と電子供与体【D】とを少なくとも1回接触反応させる。得られた該接触反応はそのまま固体触媒成分として用いることができるが、該接触反応物は更に【C】、【B】成分と接触処理することが好ましく、この処理を複数回実施するのが特に好ましい。より好ましくは加熱温度は40°Cないし200°Cであり、更に好ましくは60°Cないし180°C、最も好ましくは80°Cないし150°Cである。またこの加熱処理時間は一般的に1分間以上12時間未満であり、好ましくは5分間以上8時間以下、より好ましくは10分間以上5時間以下である。なおこの加熱処理時間の合計が前記の範囲になるように複数回に分けて加熱処理を実施してもよい。更に、加熱処理後の前記固体成分と【C】、【B】成分との接触は複数回実施するのが好ましい。

オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような【I】固体状チタン触媒成分と、【II】有機金属化合物触媒成分と、必要に応じて【III】電子供与体とから形成される。

【III】有機金属化合物触媒成分

本発明で用いられる有機金属化合物触媒成分は、周期律表第1族～第III族から選ばれる金属を含むものが好ましく、具体的には、有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、第II族金属の有機金属化合物などを挙げることができる。このような有機アルミニウム化合物としては、たとえば、下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

$R^a_n AlX_3-n$

(式中、 R^a は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である。)

R^a は、炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロビルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどの

トリアルキルアルミニウム、イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロビルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブロビルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることができる。

$R^a_n AlY_3-n$

上記式において、 R^a は上記と同様であり、Yは～OR^b基、～OSiR^c₃基、～OA₁R^d₂基、～NR^e₂基、～SiR^f₃基または～N(R^f)₂AlR^g₂基であり、nは1～2であり、R^b、R^c、R^dおよびR^fはメチル基、エチル基、イソブロビル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R^eは水素、メチル基、エチル基、イソブロビル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R^gおよびR^hはメチル基、エチル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のようない化合物が用いられる。

(i) $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n} Et_2Al(O SiMe_3)$ 、(iso-Bu)₂Al(OSiMe₃)、(iso-Bu)₂Al(OSiEt₃)など、(iii) $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n} Et_2AlOAlEt_2$ 、(iso-Bu)₂AlOAl(iso-Bu)₂など、(iv) $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n} Me_2AlNEt_2$ 、Et₂Al(NHMe)、Me₂AlNHEt₂、

Et₂AlN(Me₂Si)₂、(iso-Bu)₂AlN(Me₂Si₂)₂など、(v) $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n} (iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、(vi) $R^a_n Al(N(R^g))_2AlR^h_2$ 、Et₂AlN(Me)、AlEt₂(iso-Bu)₂AlN(Et)、Al(iso-Bu)₂など。またこれに類似した化合物、たとえば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的に、(C₂H₅)₂AlOAl(C₂H₅)₂、(C₄H₉)₂AlOAl(C₄H₉)₂、(C₂H₅)₂AlN(C₂H₅)Al(C₂H₅)₂、

など、さらにメチルアルミニノキサンなどのアルミニノキサ

ン類を挙げることができる。上記のような有機アルミニウム化合物のうちでも、 R^3Al 、 $R^2Al(OR')$ 、 $R^2Al(OAlR')$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができる。第Ⅰ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

M¹ AIRS

(M⁺ は Li⁺、Na⁺、K⁺であり、R⁻ は炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基である) 具体的には、LiAl(C₂H₅)₃、LiAl(C₇H₁₅)₃ などが挙げられる。第ⅠⅠ族金属の有機金属化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

$$R^2, R^3, M^2$$

(R^1 、 R^2 は炭素数1～15の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なっていてもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^2 はMg、Zn、Cdである)。具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどが挙げられる。これらの化合物は、2種以上併用することもできる。

[III] 電子供与体

本発明では、電子供与体【III】として先に電子供与体【D】として示したような化合物を用いることができ、さらに下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。

$$R_2Si(OR')_2$$

(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、0 < n < 4である)

このような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、 α -ブチルメチルジメトキシシラン、 α -ブチルメチルジエトキシシラン、 α -アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス α -トリルジメトキシシラン、ビス α -トリルジメトキシシラン、ビス p -トリルジメトキシシラン、ビス p -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 n -ブロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 α -クロルブロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、 β -ブチ

ルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナントメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(α -1- γ -1.6- α - γ)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロベンチルジエトキシシラン、トリシクロベンチルメトキシシラン、トリシクロベンチルエトキシシラン、ジシクロベンチルメチルメトキシシラン、ジシクロベンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロベンチルメチルエトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシラン、シクロベンチルジエチルメトキシシラン、シクロベンチルジメチルエトキシシランなど。これらのうち、エチルトリエトキシシラン、 α -プロピルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス p -トリルジメトキシシラン、 p -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナントメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン、トリシクロベンチルメトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。さらに本発明では、電子供与体【II】として、2,6-置換ビペリジン類、2,5-置換ビペリジン類、N,N',N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、トリ α -ブチルホスファイト、ジエチル α -ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラ

ン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。これらの電子供与体【II】は、2種以上併用することもできる。

予備重合触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、予備重合されていてもよい。予備重合触媒は、固体状チタン触媒成分【I】、有機金属化合物触媒成分【II】および必要に応じて電子供与体【III】の存在下に、オレフィン類、ポリエン化合物などを予備(共)重合させることにより得られる。本発明では、予備重合を行う方法に特に制限はないが、たとえば後述する不活性溶媒の共存下で予備重合を行うことができ、該不活性溶媒にオレフィン類および各触媒成分を加え、比較的温和な条件下でを行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行なってもよいし、溶解しない条件下に行なってもよいが、好ましくは溶解しない条件下を行う。本発明で予備重合に用いられるオレフィンとしては、炭素数2以上の α -オレフィンが挙げられ、具体的に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。また予備重合で用いられる α -オレフィンは、後述する本重合で用いられる α -オレフィンと同一であっても、異なっていてもよい。またポリエン化合物としては、具体的に、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-ブロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘptaジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、ブタジエン、イソブレンなどの脂肪族ポリエン化合物、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペントジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペントタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-3-ビニルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-

-イソプロペニル-3-ビニルシクロペントタンなどの脂環族ポリエン化合物、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエン化合物などが挙げられる。さらにスチレン、置換スチレン類、アリルベンゼン、置換アリルベンゼン類、ビニルナフタレン類、置換ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類、置換アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物、ビニルシクロペントタン、置換ビニルシクロペントタン類、ビニルシクロヘキサン、置換ビニルシクロヘキサン類、ビニルシクロヘプタン、置換ビニルシクロヘプタン類、アリルノルボルネンなどの脂環族ビニル化合物、シクロペントン、シクロヘキサン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、4-トリメチルシリル-1-ブテン、6-トリメチルシリル-1-ヘキセン、8-トリメチルシリル-1-オクテン、10-トリメチルシリル-1-デセンなどのシラン系不飽和化合物などを用いることができる。これらのうち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-エイコセン-3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ジメチルスチレン、アリルトリメチルシラン、アリルナフタレンなどが好ましく用いられる。また上記不活性溶媒としては、具体的には、ブロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペントタン、シクロヘキサン、メチルシクロペントタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは組み合わせて用いてもよい。これらの不活性溶媒のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。本発明での予備重合は、オレフィン類、ポリエン化合物が液状となる状態で行なうこともできるし、気相条件下で行なうことも可能である。また予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行なうことができる。予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における触媒成分の濃度は、用いられる触媒成分によっても異なるが、固体状チタン触媒成分【I】の濃度は、重合容積1リットル当たり、チタン原子換算で、通常約0.001~5000ミリモル、好ましくは約0.01~1000ミリモル、特に好ましくは0.1~500ミリモルであることが望ましい。有機金属化合物触媒成分【II】は、固体状チタン触媒成分【I】1g当たり0.01~2000g、好ましくは0.03~1000g、さらに好ましくは0.05~200gの予備共重合体が生成するような量で用いられ、固体状チタン触媒成分中のチタン1モル当たり、通常約0.1~1000モル、好ましくは約0.5~500モル、特に

好ましくは1～10モルの量で用いられる。また予備重合の際に電子供与体【III】が用いられる場合には、電子供与体は、固体状チタン触媒成分【I】中のチタン原子1モル当たり0.01～5.0モル、好ましくは0.05～3.0モル、さらに好ましくは0.1～1.0モルの量で用いられる。予備重合の際の反応温度は、通常約-20～+100℃、好ましくは約-20～+80℃、さらに好ましくは-10～+40℃の範囲であることが望ましい。なお予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。上記のようにして予備重合触媒が懸濁状態で得られる場合には、次工程の(本)重合において、予備重合触媒は、懸濁状態のままで用いることもできるし、懸濁液から生成した予備重合触媒を分離して用いることもできる。上記のようにして得られる予備重合触媒は、通常、有機金属化合物触媒成分【II】と電子供与体【III】とともにオレフィン重合用触媒を形成するが、予備重合触媒のみをオレフィン重合用触媒として用いることができる場合がある。なお本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。オレフィンの重合方法本発明に係るオレフィンの重合方法(本重合)では、上記のような固体状チタン触媒成分【I】、有機金属化合物触媒成分【II】、および、必要に応じて電子供与体【III】からなるオレフィン重合用触媒あるいは予備重合触媒を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させる。このようなオレフィンとしては、具体的に、予備重合で用いられるものと同様の炭素数2以上のα-オレフィン、ポリエン化合物、ビニル化合物、不飽和化合物などが挙げられる。これらは単独あるいは組み合わせて用いられる。これらのうち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ジメチルスチレン、アリルトリメチルシラン、アリルナフタレンなどが好ましく用いられる。本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。重合がスラリー重合の反応形態を探る場合、反応溶媒としては、前述の不活性有機溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。本発明の重合方法において、固体状チタン触媒成分【I】または予備重合触媒は、重合容積1リットル当たりチタン原子に換算して、通常は約0.001～1.00ミリモル、好ましくは約0.005～2.0ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分【II】は、該触媒成分【II】中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分【I】中のチタン原子1モルに対し、通常約1～2000モル、好ましくは約2～500モルとなるような量で用いられる。電子供与体【III】は、有機金属化合物触媒成分【II】の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル～1.0モル、好ましくは0.01モル～5モルの量で用いられる。重合時に水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体が得られる。本発明に係る重合方法では、用いるオレフィンによっても異なるが、重合は通常、以下のようないくつかの条件下で行われる。重合温度は、通常約20～300℃、好ましくは約50～150℃であり、重合圧力は、常圧～100kg/cm² G、好ましくは約2～50kg/cm² Gである。本発明の重合方法においては、重合を、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。本発明の本重合では、オレフィンの単独重合体を製造してもよく、また2種以上のオレフィンからランダム共重合体またはブロック共重合体などを製造してもよい。上記のようにオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合方法を行うと、立体規則性の高いオレフィン重合体を極めて高い重合活性で製造することができる。本発明で得られるオレフィン重合体は、ASTM D1238Eに準拠して測定されるメルトフローレート(MFR)が、5.000g/10分以下好ましくは0.01～3.000g/10分、より好ましくは0.02～2.000g/10分、特に好ましくは0.05～1.000g/10分であることが望ましい。また135℃デカルブリエーター中で測定される極限粘度[η]が、0.05～2.0dL/g、好ましくは0.1～1.5dL/g、特に好ましくは0.2～1.3dL/gであることが望ましい。さらに本発明で得られるオレフィン重合体には、必要に応じて耐熱安定剤、耐候安定剤、耐電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、核剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤などを配合することもできる。

【発明の効果】本発明によれば、立体規則性の高いオレフィン重合体を触媒単位当たり極めて高収率で製造することができる高活性なオレフィン重合用固体状チタン触媒成分、これを含むオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することができる。

【発明の実施の形態】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】「固体状チタン触媒成分(A-1)の調製」無水塩化マグネシウム9.53g、デカン4.8.5mLおよび2-エチルヘキシルアルコール39.0gを130℃で3時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸2.22gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させ、均一溶液を得た。このようにして得た均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持し保持した四塩化チタン8.0mL中にこの均一溶液の3.0mLを4.5分間にわたって滴下した。滴下終了後、この混合液を2

0℃に昇温し、濾過によって固体部を採取した。次いで、得られた固体部に100mLのトルエンを加えて100℃に昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン80mLを加えて0℃に保持した後、四塩化チタン20mLとジーニーブチルフタレート(DNBP)1.2mLを加えた。これを110℃に昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、デカンテーションにより液相部を除去した。次いで、得られた固体部に100mLのトルエンを加えて100℃に昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン80mLと四塩化チタン20mLを加えて110℃に昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンで洗浄後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分(A-1)はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分(A-1)は、チタンを1.6重量%、マグネシウムを2.1重量%、DNBPを7.7重量%、塩素を6.2重量%の量で含有していた。

「予備重合触媒(I-1)の調製」室温置換された200mLガラス製反応器に、ヘキサン100mLを入れ、トリエチアルミニウム1.5ミリモルおよびチタン触媒成分(A-1)をチタン原子換算で0.5ミリモル装入した後、2.4リットル/時間の量でプロピレンを1時間供給して、3g-PP/g-catの予備重合を行った。プロピレン供給終了後、濾過により得られた固体部をヘキサンで2回洗浄して、予備重合触媒(I-1)を得た。予備重合触媒(I-1)はデカンスラリーとして保存した。

「重合」内容積1リットルのオートクレーブにヘキサン400mLを装入し、プロピレン雰囲気で60℃にて、トリエチアルミニウム0.4ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシラン0.08ミリモルおよび予備重合触媒(I-1)をチタン原子換算で0.004ミリモル装入した後、水素240mLを加えて、70℃に昇温し、これを1時間保持してプロピレンを重合させた。重合中、圧力は5kg/cm²Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、固体部をヘキサンで2回洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。パウダーとして得られたポリマーの収量(収量)、重合溶媒に溶解していたポリマーの量(S_P)、活性、見掛け巻き重(BD)、MFR、t-L.I. (沸騰ヘキサン抽出量とS_Pの総和をポリマー収量とS_Pの総和で除し、100倍した値)を表1に示す。

【実施例2】「固体状チタン触媒成分(A-2)の調製」

製」無水塩化マグネシウム9.53g、デカン48.5mLおよび2-エチルヘキシルアルコール39.0gを130℃で3時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸2.22gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶融させ、均一溶液を得た。このようにして得た均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持し保持した四塩化チタン80mL中にこの均一溶液の30mLを4.5分間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液を20℃に昇温し、濾過によって固体部を採取した。得られた固体部に100mLのトルエンを加えて100℃に昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン80mLを加えて0℃に保持した後、四塩化チタン20mLとジーニーブチルフタレート(DNBP)1.2mLを加えた。これを100℃に昇温し、ジメチルボリシロキサン(10センチストークス)1.0mLを添加の後、110℃に昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、デカンテーションにより液相部を除去し、得られた固体部に100mLのトルエンを加えて100℃に昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン80mLと四塩化チタン20mLを加えて110℃に昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンで洗浄後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分(A-2)はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分(A-2)は、チタンを1.9重量%、マグネシウムを2.1重量%、DNBPを8.6重量%、塩素を6.1重量%の量で含有していた。

「予備重合触媒(I-2)の調製」固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-2)を使用したこと以外は実施例1と同様にして行い、予備重合触媒(I-2)を調製した。

「重合」予備重合触媒(I-1)に代えて予備重合触媒(I-2)を使用したこと以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【実施例3】「固体状チタン触媒成分(A-3)の調製」DNBP 1.2mLの代わりにジ-iso-ブチルフタレート(DIBP)1.2mLを添加したこと以外は実施例1と同様にして行い、固体状チタン触媒成分(A-3)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-3)は、チタンを1.8重量%、マグネシウムを2.1重量%、DIBPを8.6重量%、塩素を6.0重量%の量で含有していた。

「予備重合触媒(I-3)の調製」固体状チタン触媒成

分 (A-1) に代えて固体状チタン触媒成分 (A-3) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行い、予備重合触媒 (I-3) を調製した。

「重合」予備重合触媒 (I-1) に代えて予備重合触媒 (I-3) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【比較例1】「固体状チタン触媒成分 (A-4) の調製」無水塩化マグネシウム9.53g、デカン48.5m1および2-エチルヘキシルアルコール39.0gを130°Cで3時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸2.22gを添加し、さらに130°Cにて1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶融させ、均一溶液を得た。このようにして得た均一溶液を室温に冷却した後、-20°Cに保持し保持した四塩化チタン8.0m1中にこの均一溶液の3.0m1を4.5分間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液を0°Cに昇温し、ジーニーブチルフタレート (DNP) 1.2m1を加えた。次いで、20°Cに昇温し、濾過によって固体部を採取した。得られた固体部に1.00m1のトルエンを加えて100°Cに昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン8.0m1を加えて0°Cに保持した後、四塩化チタン2.0m1を加えた。これを110°Cに昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、デカンテーションにより被相部を除去し、得られた固体部に1.00m1のトルエンを加えて100°Cに昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン8.0m1と四塩化チタン2.0m1を加えて110°Cに昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、熱濾過にて固体部を採取し、110°Cのデカンで洗浄後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分 (A-4) はデカンスラリーとして保存したが、この内的一部分を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分 (A-4) は、チタンを1.7重量%、マグネシウムを2.1重量%、DNPを4.3重量%、塩素を6.0重量%の量で含有していた。

「予備重合触媒 (I-5) の調製」固体状チタン触媒成分 (A-1) に代えて固体状チタン触媒成分 (A-4) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行い、予備重合触媒 (I-5) を調製した。

「重合」予備重合触媒 (I-1) に代えて予備重合触媒 (I-4) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【比較例2】「固体状チタン触媒成分 (A-5) の調製」0°Cに保持し保持した四塩化チタン2.0m1とトルエン3.0m1の混合液中に、ジェチルマグネシウム1.0

gをトルエン9.0m1中に懸濁させたスラリーを4.5分間にわたって滴下装入した。装入終了後、0°Cでジーニーブチルフタレート (DNP) 3.6m1を加えた。これを100°Cに昇温し、ジメチルポリシロキサン (10センチストークス) 3.0m1を添加の後、110°Cに昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、デカンテーションにより被相部を除去し、得られた固体部に1.00m1のトルエンを加えて100°Cに昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン8.0m1と四塩化チタン2.0m1を加えて110°Cに昇温し、2時間の間、同温度に保持して攪拌した。攪拌終了後、熱濾過にて固体部を採取し、110°Cのデカンで洗浄後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分 (A-5) はデカンスラリーとして保存したが、この内的一部分を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分 (A-5) は、チタンを1.7重量%、マグネシウムを2.1重量%、DNPを4.3重量%、塩素を6.0重量%の量で含有していた。

「予備重合触媒 (I-5) の調製」固体状チタン触媒成分 (A-1) に代えて固体状チタン触媒成分 (A-5) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行い、予備重合触媒 (I-5) を調製した。

「重合」予備重合触媒 (I-1) に代えて予備重合触媒 (I-5) を使用したこと以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【実施例4】「固体状チタン触媒成分 (A-6) の調製」無水塩化マグネシウム9.53g、デカン48.5m1および2-エチルヘキシルアルコール39.0gを130°Cで3時間加熱反応を行って均一溶液とした後、室温まで放冷した。この溶液にエチルブチルマグネシウムのヘプタン溶液 (エチルブチルマグネシウム2.1w t%) 13.2gを滴下装入した後、2-エチルヘキシルアルコール5.9gを添加して100°Cに昇温し、同温度に1時間保持した。次いで、無水フタル酸2.78gを添加し、130°Cにて1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶融させ、均一溶液を得た。このようにして得た均一溶液を室温に冷却した後、-20°Cに保持し保持した四塩化チタン8.0m1中にこの均一溶液の3.0m1を4.5分間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液を2.0°Cに昇温し、濾過によって固体部を採取した。得られた固体部に1.00m1のトルエンを加えて100°Cに昇温し、5分間同温度を保持して攪拌した後にデカンテーションするという操作を4回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン8.0m1を加えて0°Cに保持した後、四塩化チタン2.0m1とジーニーブチルフタレート (DNP) 1.2m1を加えた。これを100°Cに昇温し、ジメチルポリシロキサン

ン (1.0 センチストークス) 1.0 ml を添加の後、110°C に昇温し、2 時間の間、同温度で保持して搅拌した。搅拌終了後、デカンテーションにより液相部を除去し、得られた固体部に 1.00 ml のトルエンを加えて 100°C に昇温し、5 分間同温度を保持して搅拌した後にデカンテーションするという操作を 4 回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン 8.0 ml と四塩化チタン 2.0 ml を加えて 110°C に昇温し、2 時間の間、同温度で保持して搅拌した。搅拌終了後、熱過にて固体部を採取し、110°C のデカンで洗净後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗净した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分 (A-6) はデカヌラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分 (A-6) は、チタンを 1.3 重量%、マグネシウムを 2.2 重量%、DNBP を 8.1 重量%、塩素を 6.2 重量% の量で含有していた。

「予備重合触媒 (I-6) の調製」 固体状チタン触媒成分 (A-1) に代えて 固体状チタン触媒成分 (A-6) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして行い、予備重合触媒 (I-6) を調製した。

「重合」 予備重合触媒 (I-1) に代えて 予備重合触媒 (I-6) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【実施例 5】 「固体状チタン触媒成分 (A-7) の調製」 無水塩化マグネシウム 2.38 g、無水ジエトキシマグネシウム 2.86 g、デカン 2.6.2 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 1.6.3 g を 130°C で 3 時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.8 g を添加し、さらに 130°C にて 1 時間搅拌混合を行って無水フタル酸を溶融させ、均一溶液を得た。このようにして得た均一溶液を室温に冷却した後、-20°C に保持して四塩化チタン 8.0 ml 中にこの均一溶液の 3.0 ml を 4.5 分間にわたりて滴下注入した。注入終了後、この混合液を 20°C に昇温し、

【表 1】

	収量 (g)	S.P. (g)	活性 g-PP/mol-Ti	IP (g/ml)	RF (dg/min)	t-II (s)
実施例 1	191.2	0.4	47800	0.40	3.9	98.9
実施例 2	172.5	0.4	43200	0.37	4.1	98.8
実施例 3	169.8	0.3	42500	0.38	4.0	98.9
比較例 1	94.4	0.4	23700	0.36	3.0	97.9
比較例 2	187.1	0.4	41800	0.34	2.8	98.8
実施例 4	220.4	0.4	56200	0.37	3.5	99.0
実施例 5	174.9	0.6	58500	0.33	3.7	98.7

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わるオレフィン重合用触媒を用いて

過にて固体部を採取した。得られた固体部に 1.0 ml のトルエンを加えて 100°C に昇温し、5 分間同温度を保持して搅拌した後にデカンテーションするという操作を 4 回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン 8.0 ml を加えて 0°C に保持した後、四塩化チタン 2.0 ml とジ-*n*-ブチルフタレート (DNBP) 1.2 ml を加えた。これを 100°C に昇温し、ジメチルポリシロキサン (1.0 センチストークス) 1.0 ml を添加の後、110°C に昇温し、2 時間の間、同温度で保持して搅拌した。搅拌終了後、デカンテーションにより液相部を除去し、得られた固体部に 1.00 ml のトルエンを加えて 100°C に昇温し、5 分間同温度を保持して搅拌した後にデカンテーションするという操作を 4 回繰り返した。デカンテーションにより採取した固体部にトルエン 8.0 ml と四塩化チタン 2.0 ml を加えて 110°C に昇温し、2 時間の間、同温度で保持して搅拌した。搅拌終了後、熱過にて固体部を採取し、110°C のデカンで洗净後、室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで洗净した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分 (A-7) はデカヌラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。固体状チタン触媒成分 (A-7) は、チタンを 1.8 重量%、マグネシウムを 2.1 重量%、DNBP を 8.7 重量%、塩素を 6.1 重量% の量で含有していた。

「予備重合触媒 (I-7) の調製」 固体状チタン触媒成分 (A-1) に代えて 固体状チタン触媒成分 (A-7) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして行い、予備重合触媒 (I-7) を調製した。

「重合」 予備重合触媒 (I-1) をチタン原子換算で 0.004 ミリモル装入することに代えて 予備重合触媒 (I-7) をチタン原子換算で 0.003 ミリモル装入したこと以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【表 1】

オレフィン重合体を製造する工程をします。

